第 42 卷　第 4 期
2022 年 8 月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No. 4
Aug. 2022

湿化学法硫掺杂提高湿化学法制备硒化银的热电性能

程怡然，高　杰，刘呈燕，谢正川，余中海，张忠玮，李佳慧，白小波，司瑞凡，苗　蕾

（桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林　541004）

摘　要：硒化银（Ag_2Se）是一种典型的适用于室温附近的热电材料，尽管掺杂异质原子是优化热电性能的有效方法，但低能耗湿化学法制备的硒化银基热电材料往往难以实现精准掺杂。为了实现精准控制掺杂含量以制备高性能的硒化银基热电材料，采用单质硒（Se）和硝酸银（$AgNO_3$）为原料，以乙二胺为溶剂，采用湿化学法制备硒化银基体粉末，再通过熔融法将单质硫（S）掺入硒化银，最后通过放电等离子烧结（SPS）制备成高性能块体材料。对不同硫（S）含量掺杂的硒化银基材料采用X射线衍射法（XRD）进行物相分析，使用能谱仪（EDS）进行微区元素分析，并利用热电性能测试系统对其在300～400 K温度范围内的热电性能进行测试。实验结果表明，掺杂样品在低温相下实现了泽贝克系数（α）的显著提升和热导率（κ）的显著下降，掺杂含量为3%摩尔百分比的样品在393 K的泽贝克系数约为$-152\ \mu V \cdot K^{-1}$，热导率约为$0.91\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。最终，掺杂浓度为3%摩尔百分比的样品在393 K下取得0.81的最高zT值。因此，单质硫掺杂是一种调控硒化银基材料热电性能的有效方法。

关键词：硒化银；湿化学法；硫掺杂；热电性能

中图分类号：O472　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-808X(2022)04-0305-06

Solvothermal preparation of silver selenide doped by sulfur and its thermoelectric properties

CHENG Yiran, GAO Jie, LIU Chengyan, XIE Zhengchuan, YU Zhonghai, ZHANG Zhongwei, LI Jiahui, MIAO Lei

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Silver selenide (Ag_2Se) is a typical thermoelectric material suitable for application near room temperature. Doping heteroatom is an effective method to optimize the thermoelectric properties. However, the precise doping of Ag_2Se prepared by the wet chemical methods is difficult to accomplish. To achieve precise control of doping content, which is important to obtain Ag_2Se-based materials with high thermoelectric performance, the Ag_2Se powders were synthesized by a hydrothermal method using ethylenediamine as the solvent, silver nitrate ($AgNO_3$) and elemental selenium (Se) as the raw materials. Then, the matrix Ag_2Se was doped with elemental sulfur(S) by a melting method, and bulk materials with high thermoelectric performance is prepared by a spark plasma sintering (SPS). X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to conduct phase analysis and microscopic element analysis of the sample doped with sulfur in different content, and the thermoelectric performance at 300-400 K was tested by a thermoelectric performance test system. The result shows that the doped sample achieves a significant increase in Seebeck coefficient(α) and a decrease in thermal conductivity(κ) in the low temperature phase. The Seebeck coefficient (α) of the sample with a doping content of 3% mole is about $-152\ \mu V\ K^{-1}$ at 393 K, and the thermal conductivity (κ) is $0.91\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ at 393 K. Finally, the sample doped by 3% molar sulfur reaches a peak zT to 0.81 at 393 K.

Key words: silver selenide; wet chemical method; sulfur doping; thermoelectric performance

收稿日期：2021-10-22
基金项目：国家自然科学基金(51801040,51961011,51772056)；广西自然科学基金(2018GXNSFAA294135)
通信作者：刘呈燕(1985－)，男，副教授，博士，研究方向为热电转换材料与器件。E-mail：chengyanliu@guet.edu.cn
引文格式：程怡然，高杰，刘呈燕，等. 湿化学法硫掺杂提高湿化学法制备硒化银的热电性能[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：305-310.

寻求清洁可再生能源和提高能源利用效率是实现人类社会可持续发展的重要途径[1-3]。半导体热电材料可实现热能与电能之间的相互转换，因其具备无污染、无噪音和稳定性强等优点而备受关注[4]。热电转换材料应用的关键之一在于具有较高的热电性能，也就是具备较高的无量纲热电优值 $zT=\alpha^2\sigma T/\kappa$，其中，$\alpha$ 为泽贝克系数；σ 为电导率；T 为热电材料工作环境的绝对温度；κ 为总热导率；$\alpha^2\sigma$ 为功率因子(PF)。从无量纲热电优值公式可看出，要获得较大的 zT 值，需要较高的泽贝克系数、电导率及较低的热导率。然而，由于这 3 个参数相互耦合，使得实现高 zT 是一项挑战性较高的研究。余热回收可以在室温至数千度的温度范围内进行，尤其是在 0～100 ℃时，有大量未使用且易获得的余热(如家用电器、人体、电子设备等产生的热)，因此，寻找一种近室温应用范围内具有高 zT 值的热电材料尤为重要[5-9]。

在过去 10 年内，为获得较高的 zT 值，人们对不同种类的热电材料进行了广泛研究。在目前研究的各种热电材料中，硫族化合物 A_2X(A 为 Ag、Cu 等，X 为 S、Se、Te)由于其低热导率和特殊的半导体电子结构而备受关注[10-15]。在这几种可能的组合当中，Ag_2Se 材料因其无毒、窄带隙和本征低热导率的特点在块体和薄膜方面得到广泛研究[16-20]。研究发现，Ag_2Se 在 407 K 附近会发生从低温正交相 β-Ag_2Se 向高温立方相 α-Ag_2Se 的转变[21-26]，且 Ag_2Se 作为一种窄带隙半导体，在 0 K 时的带隙为 0.07 eV[21]，其室温下具有本征高电导率和低热导率，同时组成元素 Se 分布相对丰富，故 β-Ag_2Se 是一种极具开发潜力的近室温 N 型热电材料[27-28]。Ferhat 等[23]在室温(300 K)下实现了硒化银基块体材料的 0.95 高 zT 值。Yang 等[28]采用不同合成方法实现最大 zT 值，并在 309 K 附近实现了 1.21 的高 zT 值。Perez-Taboda 等[17]则通过脉冲磁控管合成法制备了高功率因子(2.44 $mW\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$)的硒化银基薄膜材料，但该方法成本较高。Chen 等[18]采用了一种成本较低的湿化学合成方法，在尼龙膜上成功制备了一种硒化银基柔性薄膜，其功率因子可达 0.987 $mW\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$。研究表明，当硫取代硒化银中的硒位时，相变温度会显著下降[19]。因此可认为由于硫和硒化合价相同，通过硫取代可以降低材料的转变温度，使得材料在较低的温度下取得较高 zT 的同时，避免电导率下降。通过湿化学法进行异质元素掺杂较难实现，因此本研究先采用湿化学法合成基质 Ag_2Se，再通过封管熔融的方法将异质原子掺入基体中，以实现对其热电性能的优化。同时，S 跟 Se 的离子半径比较接近($r(S^{2-})=1.84$ Å，$r(Se^{2-})=1.98$ Å)，掺杂后产生的晶格畸变较小，缺陷所需的形成能也相对较小，缺陷增加会增强对声子的散射作用，降低总热导率，从而起到优化热电性能的作用。

1 实验

1.1 实验原料

实验采用上海 aladdin 公司生产的 AgNO3(纯度≥99.8%)、Se 粉(纯度≥99.9%)、S 粉(纯度≥99.95%)、乙二胺(纯度>99.9%)为原料。

1.2 块体制备

1)用电子天平称量 3.158 5 g Se 粉，按 $n_{AgNO_3}/n_{Se}=2$ 的比例称量 $AgNO_3$，将称量后的 $AgNO_3$ 放入容积为 500 ml 的聚四氟乙烯内衬，Se 粉放入容积为 100 ml 的烧杯。

2)将 100 ml 乙二胺倒入装有 $AgNO_3$ 的聚四氟乙烯内衬，并超声 30 min，形成溶液Ⅰ，50 ml 乙二胺倒入装有 Se 粉的烧杯，并搅拌 30 min，形成溶液Ⅱ，再将溶液Ⅱ缓慢地倒入溶液Ⅰ中。

3)取 200 ml 乙二胺，分数次清洗装溶液Ⅱ的烧杯，并将该洗涤液缓慢倒入溶液Ⅰ与溶液Ⅱ的混合溶液中，形成溶液Ⅲ。

4)将装有溶液Ⅲ的聚四氟乙烯内衬放在磁力搅拌器上搅拌 15 min 后，装入不锈钢反应釜。

5)将装有溶液Ⅲ的不锈钢反应釜放入电热鼓风干燥箱中进行溶剂热反应，反应温度为 453 K，反应时间为 5 h。

6)待不锈钢反应釜随电热鼓风干燥箱冷却至室温后取出，将得到的产物倒出，用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 3～4 次后，放入真空干燥箱中干燥，在 353 K 的温度下保温 6 h 后，即可得到硒化银粉体。

7)将干燥后的硒化银粉体装入直径为 20 mm 的模具，在 9.8 kN 的压力下冷压成块体，将冷压成块的样品放入石英烧舟后一起放入管式炉中在氢氩混合气(8% H_2+92% Ar)环境下进行热处理，热处理温度为 623 K，热处理时间为 2 h，待热处理的块体随炉冷却至室温后取出。

8)将热处理后的块体用玛瑙研钵研磨成粉后，用天平称量该粉末与掺杂剂(按掺杂剂/硒化银的摩尔比例)共 10 g，倒入玛瑙研钵中充分混合研磨 10 min，再将研磨后的混合粉末用压片机以 10 MPa 的压强冷压成直径为 10 mm 的柱体。

9)将该柱体放入石英管后进行真空密封，再放入

马弗炉中进行熔融反应,待其随炉冷却至室温后取出。其中,马弗炉的升温速率为 5 K·min^{-1},熔融反应温度为 625 K,熔融反应的保温时间为 2 h。将熔融反应后的产物用玛瑙研钵研磨成粉,再将粉放入模具中通过放电等离子体烧结炉烧结成块体。其中,放电等离子体烧结的温度为 573 K,放电等离子体烧结炉的升温速率为 40 K·min^{-1},压力为 30 MPa,烧结时的保温时间为 5 min。

1.3 样品表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8-ADVANCE,德国 Bruker AXS 公司)对样品进行物相分析。采用场发射扫描电子显微镜(SEM,Quanta 450FEG,美国 FEI 公司)观察样品的微观形貌。采用能谱仪(X-Max 20,英国 Oxford 公司)观察样品元素分布。采用泽贝克系数/电阻率测试系统(ZEM-3,日本 Ulvac-Riko 公司)测试样品的泽贝克系数和电阻率。采用公式 $\kappa=dDC_P$ 计算样品的总热导率,其中,密度 d 采用阿基米德排水法测试;热扩散系数 D 采用激光导热系数测量仪(LFA467,德国 NETZSCH 集团)测试;比热容 C_P 采用 Dulong-Petit 定律计算值。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1 为 S 含量分别为 0%、3%、5%、7%的硒化银块体 XRD 图谱。从图 1 可看出,正交相 β-Ag_2Se (PDF 24-1041)的衍射峰位置与制备的掺 S 硒化银块体样品衍射峰位置相对应,且随着 S 含量的增加,图谱中无明显的杂峰出现,表明成功合成了 Ag_2Se 相,且所合成的掺杂样品中未出现杂相。进一步分析可发现,在 $2\theta=60°$左右的衍射峰随 S 含量的增加半峰宽增加,这说明随着 S 的掺入,样品的晶粒尺寸减小,表明 S 掺杂可能抑制 Ag_2Se 的晶粒生长。

2.2 元素分布

为了观察掺杂 S 的硒化银块体的元素分布情况,选取掺杂 S 的量为 3%摩尔百分比的硒化银块体进行 EDS 面扫。表征结果如图 2 所示,该样品的 Ag、Se 和 S 元素分布较为均匀,无明显团聚现象,少量的黑色斑点可能是样品在烧结中形成的孔洞,较大的阴影为烧结过程中渗入的少量碳纸。

2.3 热电性能

不同 S 含量的硒化银块体的热电性能如图 3 所

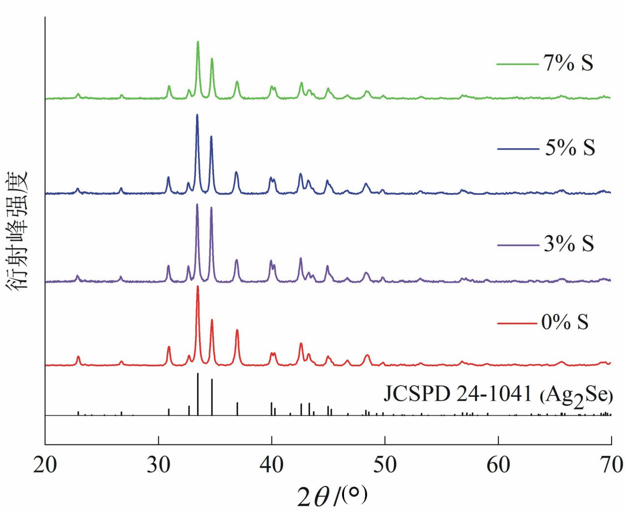


图 1 不同 S 掺杂浓度的硒化银块体 XRD 图谱

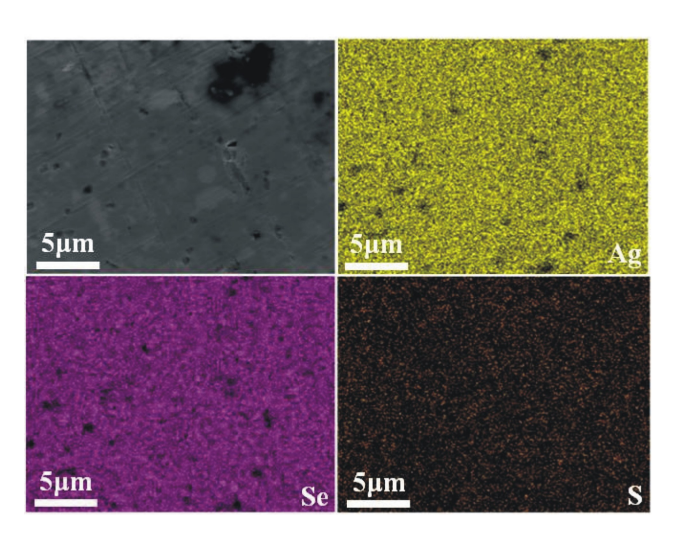


图 2 掺杂 3%摩尔百分比 S 的硒化银块体 EDS 面扫元素分布

示。图 3(b)为泽贝克系数随温度的变化关系,在测试温度范围内所有样品的泽贝克系数都为负值,说明掺杂 S 的样品仍能保持 N 型半导体的性质。相对于未掺杂的样品,掺 S 样品的泽贝克系数绝对值明显增大,这可能是由于 S 的掺杂使材料的载流子浓度明显降低导致的。所有样品的泽贝克系数都随温度的升高而降低,呈现出典型的半导体特性。但与未掺杂的样品相比,掺杂 S 的样品泽贝克系数绝对值在 370 K 之前降低趋势放缓,在 370 K 之后突然降低。这可能是由于随着 S 的掺入,导致样品的相变点温度下降,使硒化银样品由正方相向具备超离子特性的立方相转变,相变后的样品载流子浓度急剧增大,样品的泽贝克系数绝对值出现骤降。

图 3(a)为电导率随温度的变化关系。从图 3(a)可看出,掺杂 S 后样品的电导率显著降低,但不同的

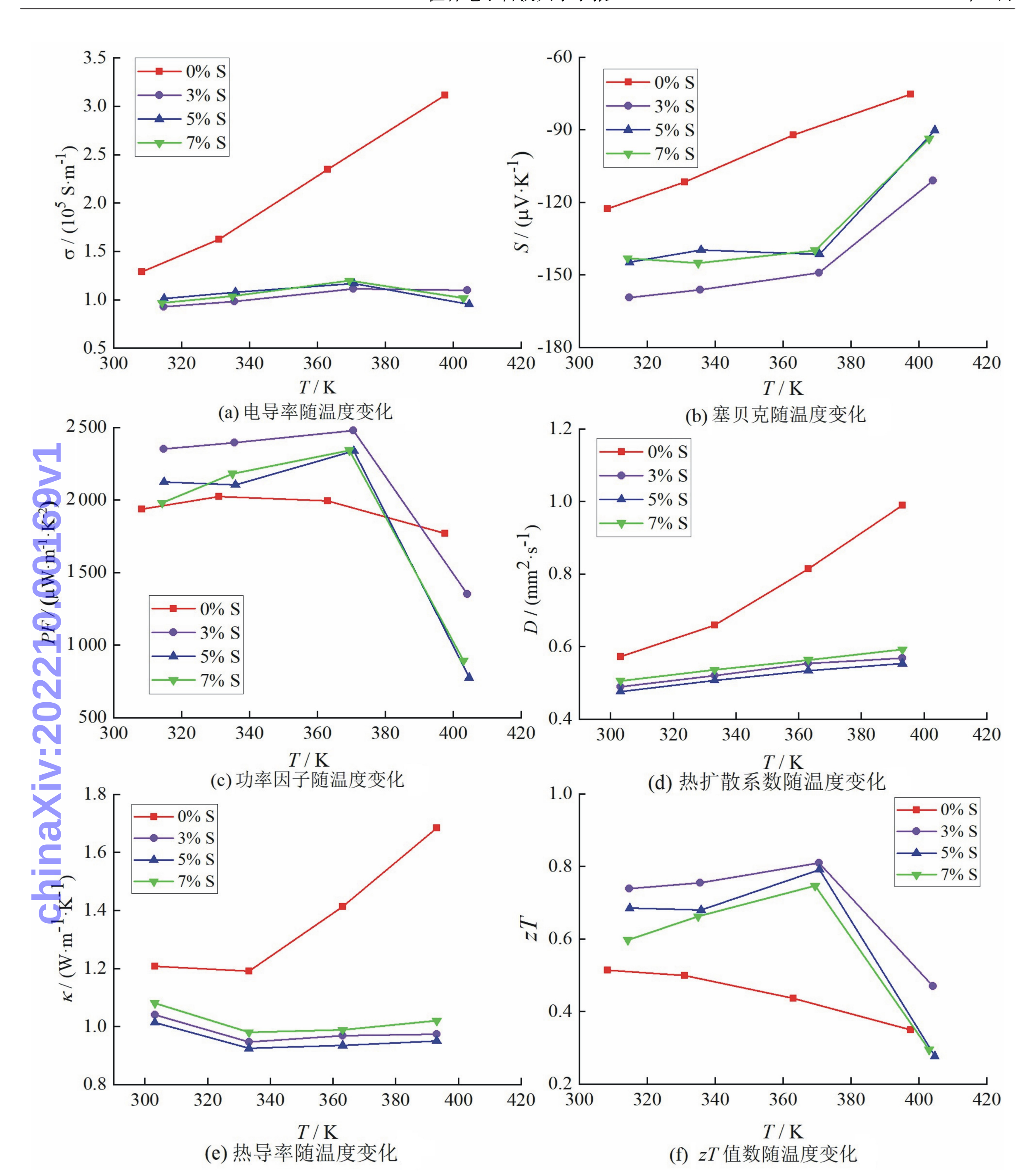


图 3　不同 S 掺杂浓度的硒化银块体热电性能

掺杂浓度下并未明显变化，且所有样品的电导率随温度变化的趋势相同。在 370 K 之前，所有样品的电导率逐渐增大，呈现出重掺杂半导体的特性，但与未掺杂 S 的样品相比，掺杂 S 的样品电导率增加趋势比较缓慢。在 370 K 之后，掺杂 S 的样品电导率降低，表现出了金属的导电性质。这是因为在低温正交相下，硒化银材料呈现半导体特性，随着测试温度的提高，材料受本征热激发影响，材料载流子浓度增大，推测是由于材料内部的散射机制竞争使载流子迁移率大幅降低，导致了最终掺 S 样品的电导率降低，而当温度继续升高样品发生相变时，材料内部 2 种共存的结构会导致混乱度增大，大幅增加对载流子的散

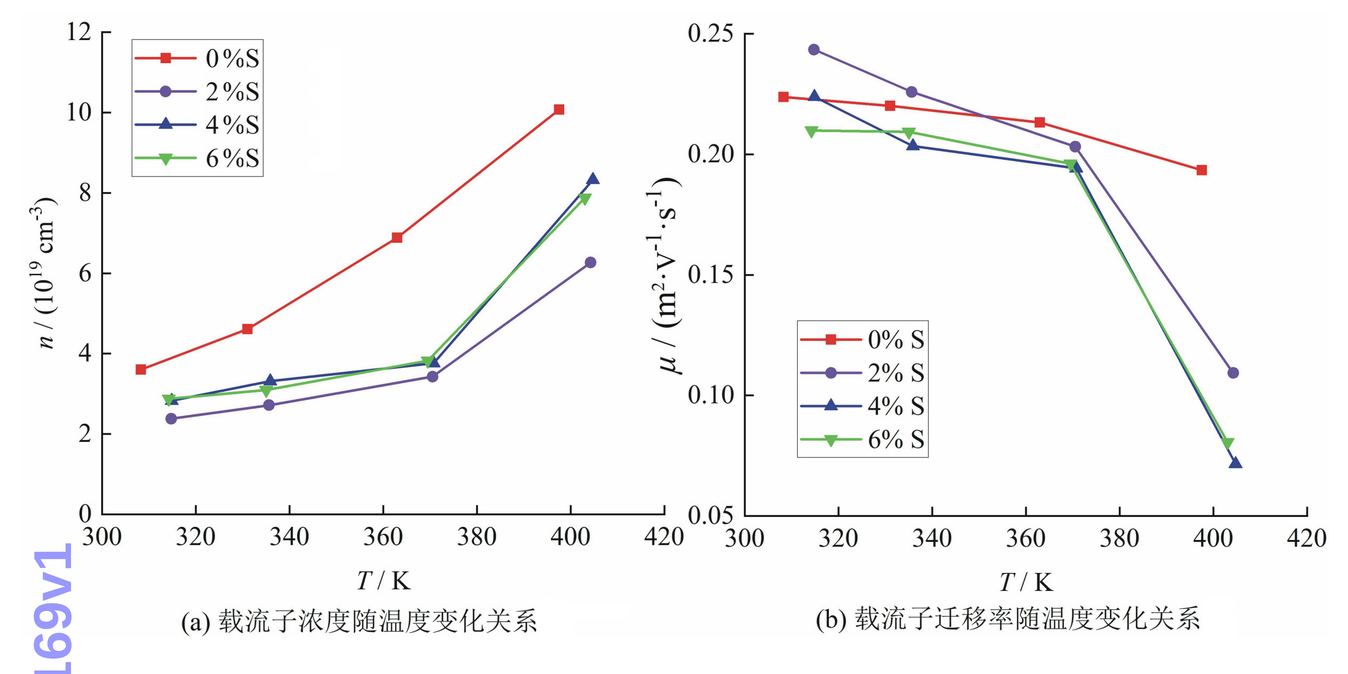


图 4 不同 S 掺杂浓度的硒化银块体的载流子浓度和载流子迁移率随温度的变化关系

射,使得样品最终的电导率进一步降低。为进一步分析掺 S 硒化银样品的电运输性质,对掺杂 S 样品的载流子浓度和载流子迁移率进行了理论计算。图 4(a)和图 4(b)为不同 S 含量的硒化银块体载流子浓度和载流子迁移率随温度的变化关系。从图 4(a)和 4(b)可看出,370 K 之前掺杂 S 样品的载流子浓度随本征热激发效应而增大,载流子迁移率略微减小,而 370 K 之后载流子浓度迅速升高,载流子迁移迅速下降,这可能与体系中结构混乱度增大导致的对电子和声子的散射增大有关,通过载流子迁移率和载流子浓度的变化情况,可以合理地解释掺杂 S 样品的泽贝克系数及电导率的相关变化情况。

图 3(c)为功率因子随温度的变化关系。从图 3(c)可看出,当测试温度在 300~370 K 时,掺杂 S 的样品功率因子均比未掺杂 S 的样品功率因子高,这主要是掺杂 S 后的样品泽贝克系数绝对值大幅增加的结果。在 370 K 之后,掺杂 S 的样品功率因子比未掺杂 S 的样品功率因子低,这主要是掺杂 S 的样品在该温度范围内泽贝克系数绝对值和电导率均明显降低所致。

图 3(d)为热扩散系数随温度的变化关系。从图 3(d)和图 3(e)可看出,掺杂 S 样品的热导率明显降低,且与未掺杂样品相比,掺杂 S 样品的热导率随温度的变化不大。这可能是因为掺杂 S 样品电导率下降的同时还引起了材料内部的的缺陷增加增强了声子散射,使得电子热导率和晶格热导率协同降低而导致了最终总热导率的降低。图 3(f)为 zT 值随温度变化的关系,从图 3(f)可看出,掺杂 S 样品的 zT 值明显高于未掺杂样品,这主要得益于掺杂 S 后样品电学性能的整体提升及热学性能的降低。其中,掺杂 S 量为 3%摩尔百分比的硒化银块体室温 zT 值最大,约为 0.70,约为同温度下未掺杂样品 zT 值的 2 倍。

3 结束语

1)通过湿化学法、真空封管烧结及放电等离子烧结的方式成功制备了掺杂 S 的硒化银块体,解决了湿化学法难以进行成分微调和实验重复性差导致的掺杂异质元素难实现的问题。

2)通过适当的 S 掺杂,样品的泽贝克系数绝对值大幅提升,同时热导率大幅下降,实现了硒化银块体的电学性能和热血性能协同优化,提高了其热电性能。其中,掺杂 3%摩尔百分比 S 的硒化银块体的室温 zT 值最大,约为 0.70,其在 393 K 附近取得最大 zT 值,约为 0.81,实现了近室温范围内硒化银基材料热电性能的提升。

参考文献:

[1] BISWAS K, HE J Q, BLUM I D, et al. High-performancebulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. Nature, 2012, 489(7416): 414-418.

[2] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, et al. High performance hermoelectric materials: progress and their applications [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 8(6): 1701797.

[3] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric

materials[J]. Nature Materials,2008,7(2):105-114.

[4] IOFFE A F GELBTUCH A. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling[M]. London: Infosearch Limited,1957:1-13,43-45.

[5] DRESSELHAUS M S,CHEN G,TANG M Y,et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2010, 19(8): 1043-1053.

[6] TAN G J,ZHAO L D,KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(19): 12123-12149.

[7] ZHU T J,LIU Y,FU C G,et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials[J]. Advanced Materials,2017,29(14):1605884.

[8] SHI X L,ZOU J,CHEN Z G. Advanced thermoelectric design:from materials and structures to devices[J]. Chemical Reviews,2020,120(15):7399-7515.

[9] 陈立东,刘睿恒,史迅. 热电材料与器件[M]. 北京:科学出版社,2018:1-9.

[10] YANG H Y,ZHAO Y W,ZHANG Y Z,et al. One-pot synthesis of water-dispersible Ag_2S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window[J]. Nanotechnology,2013,24(5):055706.

[11] SHI X,CHEN H Y,HAO F,et al. Room-temperature ductile inorganic semiconductor[J]. Nature Materials, 2018,17(5):421-426.

[12] QIU P F, MAO T, HUANG Z F,et al. High-efficiency and stable thermoelectric module based on liquid-like materials[J]. Joule,2019,3(6):1538-1548.

[13] DUMAN F D,HOCAOGLU I,OZTURZ D G,et al. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag_2S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection[J]. Nanoscale, 2015, 7(2): 11352-11362.

[14] ZHOU W X,WU D,XIE G F,et al. α-Ag2S: a ductile thermoelectric material with high ZT[J]. American Chemical Society Omega,2019,5(11):5796-5804.

[15] FUJIKANE M,KUROSAKI K,MUTA H,et al. Thermoelectric properties of α-and β-Ag_2Te[J]. Journal of Alloys and Compounds,2005,393(1/2):299-301.

[16] DAY T,DRYMIOTIS F,ZHANG T S,et al. Evaluating the potential for high thermoelectric efficiency of silver selenide[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013,1(45):7568-7573.

[17] PEREZ-TABORDA J A,CABALLERO-CALERO O, VERA-LONDONO L,et al. High thermoelectric zT in n-type silver selenide films at room temperature[J]. Advanced Energy Materials,2018,8(8):1702024.

[18] CHEN J,SUN Q,CHEN Z G,et al. Hierarchical structures advance thermoelectric properties of porous n-type beta-Ag_2Se[J]. ACS Applied Materials and Interfaces,2020,12(46):51523-51529.

[19] PAI'YANOVA G A, KRAVTSOVA R G, ZHURAVKOVA T V. Ag_2(S,Se) solid solutions in the ores of the Rogovik gold-silver deposit[J]. Russian Geology and Geophysics,2015,54(12):1738-1748.

[20] HU J Q, DENG B, LU Q Y, et al. Hydrothermal growth of β-Ag_2Se tubular crystals[J]. Chemical Communications,2000,(8):715-716.

[21] DALVEN R,GILL R. Energy gap in β-Ag_2Se[J]. Physcil Review,1967,159(3):645-649.

[22] JUNOD P,HEDIGER H,KILCHOR B,et al. Metal-non-metal transition in silver chalcogenides[J]. Philosophical Magazine,1977,36(4):941-958.

[23] FERHAT M,NAGAO, J. Thermoelectric and transport properties of β-Ag_2Se compounds[J]. Journal Applied Physics,2000,88(2):813-816.

[24] DAY T,DRYMIOTIS F,ZHANG T S,et al. Evaluating the potential for high thermoelectric efficiency of silver selenide[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013,1(45):7568-7573.

[25] MI W L,QIU P F,ZHANG T S,et al. Thermoelectric transport of Se-rich Ag_2Se in normal phases and phase transitions[J]. Applied Physics Letters,2014,104(13): 15.

[26] DING Y F,QIU Y,CAI K F,et al. High performance n-type Ag_2Se film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator[J]. Nature Communications,2019,10(1):841.

[27] PEI J,CHEN G,JIA D C,et al. Rapid synthesis of Ag_2Se dendrites with enhanced electrical performance by microwave-assisted solution method[J]. New Journal of Chemistry,2013,37(2):323-328.

[28] YANG D W,SU X,MENG F C,et al. Facile room temperature solventless synthesis of high thermoelectric performance Ag_2Se via a dissociative adsorption reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(44):23243-23251.

编辑:张所滨